

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

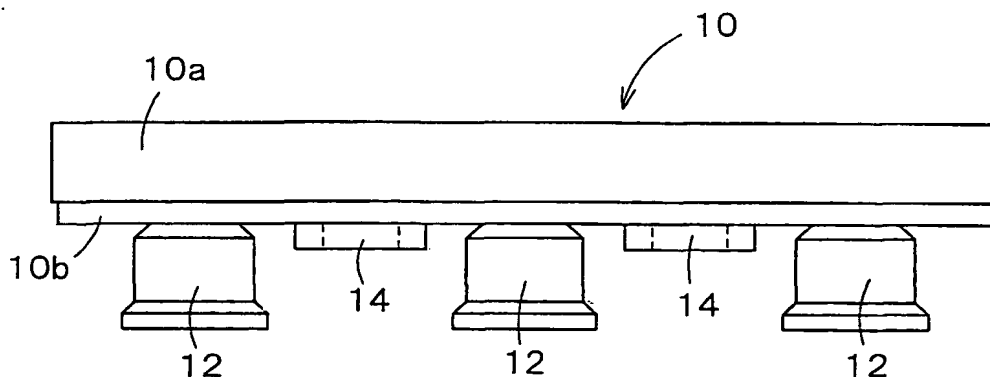
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009871 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 22/53, 28/00 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松原 徳文 (MAT-SUBARA, Norifumi) [JP/JP]; 〒306-0041 茨城県 古河市 鴻巣 7 5 8 三桜工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009203
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 18 日 (18.07.2003) (74) 代理人: 吉武 賢次, 外 (YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒100-0005 東京都 千代田区 丸の内三丁目 2 番 3 号 富士ビル 3 2 3 号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): BR, CA, CN, ID, IN, MX, PH, US.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (30) 優先権データ:
特願 2002-215209 2002 年 7 月 24 日 (24.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三桜工業株式会社 (SANOH KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒306-0023 茨城県 古河市 本町四丁目 2 番 2 7 号 Ibaraki (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MULTILAYER PLATED FUEL LINE PARTS FOR AUTOMOBILE

(54) 発明の名称: 多層めっき自動車燃料配管部品



(57) Abstract: Automobile fuel line parts having a steel base material and, applied on the surface thereof, a multilayer plating layer having a chromate coating layer as an uppermost layer, characterized in that the multilayer plating layer comprises a Zn-Ni alloy plating film as a lowermost layer, a zinc plating film as an intermediate layer, and a trivalent chromate coating film as an uppermost layer. The parts are free of hexavalent chromium and have a surface protecting coating film comprising trivalent chromium and also having a surface exhibiting improved smoothness.

(57) 要約: 六価クロメートを用いることなく、三価クロメートからなる表面保護被膜の表面の平滑度を高めることができるようにする。鋼材製の自動車燃料配管部品の表面が最上層をクロメート被膜とする多層のめっき層で被覆された自動車燃料配管部品において、多層のめっき層が下層から順に Zn-Ni 合金めっき被膜、中間層の亜鉛めっき被膜、最上層の三価クロメート被膜からなる。

明 細 書

多層めっき自動車燃料配管部品

技 術 分 野

本発明は、クロメート処理した多層めっきで表面を被覆したフューエルデリバリパイプなどの自動車燃料配管部品に関する。

背 景 技 術

自動車の燃料配管を構成する金属チューブなどの部品の表面には、めっき被膜が形成され、部品そのものの材質では不足する耐食性や耐薬品性、耐磨耗性など、その用途に応じて必要な機械的性質を強化している。

例えば、燃料供給配管を通して送られる燃料をインジェクタに分配するフューエルデリバリパイプでは、防食のためにZn-Ni合金系のめっきが主として施されている。従来から広く行われているのは、鋼板の表面をZn-Ni合金めっき被膜を形成し、その上に六価クロメート被膜を表面保護層として被覆することである。めっき被膜には、亜鉛が酸化していわゆる白さびが生じやすいため、六価クロメート層で被覆することでこれを防止している。

六価クロメートは、環境への有害物質である六価クロムを含有しているため、近年では、環境保護の観点から、六価クロメートに代替するものとして、三価クロメートが用いられるようになってきているのが趨勢である。

例えば、この種の従来技術としては、特開2001-181856号公報、特開2000-252042号公報を挙げることができる。

しかしながら、フューエルデリバリパイプの場合、本体部の方のめっき層に要求されるのは、耐食性であるが、インジェクタカップの方は、耐食性は当然のこととして、表面が平滑であることが要求されている。

インジェクタカップに挿着されるインジェクタの挿入部には、ガソリンの漏洩を防止するためにOリングが装着されている。インジェクタの挿入部とカップの内径部との間にはほとんど隙間がなく、インジェクタはカップに圧入してから、

ストッパなどを用いて固定される。

インジェクタをカップに挿入するときには、ガソリンの漏れの判別がつかなくならないように、挿入を滑らかにする油などを使用することができない。

六価クロメート被膜を表面保護層とするカップの場合、六価クロメート被膜の表面は粗いので、インジェクタを挿入するときの摩擦抵抗が大きく、場合によってはＯリングが傷んだり切れたりする不都合がある。

他方、六価クロメートの代替物である三価クロメート被膜の場合は、 $Zn-Ni$ 合金めっき層とは被着性が悪く、インジェクタを挿入するとき、三価クロメート被膜を毀損してしまうという欠点があり、フューエルデリバリパイプのめっき処理には不適であった。

発明の開示

そこで、本発明の目的は、前記従来技術の有する問題点を解消し、六価クロメートを用いることなく、三価クロメートからなる表面保護被膜の表面の平滑度を高めることができるようにした多層めっき自動車燃料配管部品を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、高い平滑度の表面保護被膜により、Ｏリングなどのシールを傷めることなく部品の圧入作業性を良好にできるようにしたフューエルデリバリパイプを提供することにある。

前記の目的を達成するために、本発明に係る多層めっき鋼板は、鋼材製の自動車燃料配管部品の表面が最上層をクロメート被膜とする多層のめっき層で被覆された自動車燃料配管部品において、前記多層のめっき層が下層から順に $Zn-Ni$ 合金めっき被膜、中間層の亜鉛めっき被膜、最上層の三価クロメート被膜からなることを特徴とするものである。

一般的に、三価クロメート被膜それ自体は、六価クロメート被膜よりも表面の凸凹などの荒れの程度が小さい。しかし、三価クロメート被膜は、 $Zn-Ni$ 合金めっき被膜との被着性が悪く、 $Zn-Ni$ 合金めっき被膜に直接被覆したのでは、十分に平滑な表面にならないが、中間に亜鉛めっき被膜を介在させることで、三価クロメート被膜の表面の平滑度を飛躍的に向上させることができる。

本発明に係る自動車燃料配管部品は、好ましくは、フューエルデリバリパイプであり、上記のように三価クロメート被膜の平滑度が高まることにより、カップへのインジェクタの挿入性が良好になり、Ｏリングが傷むことを防止できる。

図面の簡単な説明

図１は、本発明による多層めっき自動車配管部品の一実施形態のフューエルデリバリパイプを示す側面図である。

図２は、図１のフューエルデリバリパイプの横断面図である。

図３は、基材表面の多層めっき層を示す模式図である。

図４は、基材表面の多層めっき層の他の例を示す模式図である。

図５は、本発明の実施例による三価クロメート被膜の表面の顕微鏡写真である。

図６は、Zn-Ni合金めっき被膜の上に形成した三価クロメート被膜の表面の顕微鏡写真（比較例１）である。

図７は、Zn-Ni合金めっき被膜の上に形成した六価クロメート被膜の表面の顕微鏡写真（比較例２）である。

図８は、亜鉛めっき被膜の上に形成した六価クロメート被膜の表面の顕微鏡写真（比較例３）である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の一実施形態について、添付の図面を参照しながら説明する。

図１は、本発明を適用し多層めっき処理を施す対象となるフューエルデリバリパイプを示し、図２は横断面を示す。

このフューエルデリバリパイプの本体部１０は、鋼板をプレス加工してそれぞれ成形したアッパーケース１０ａとロアーケース１０ｂの二つのケースからなり、ロアーケース１０ｂにアッパーケース１０ａを組み合わせてから、重なり部分をロー付けすることにより、両者を一体に接合したものである。インジェクタ１１を取り付けるためのカップ１２はロアーケース１０ｂの下面に取り付けられている。１４は、固定用のブラケットである。

フューエルデリバリパイプの表面は、表面を被覆する最下層のZn-Ni合金

めっき被膜 16、その上層の Zn 被膜 18、最上層の三価クロメート被膜 20 からなる 3 層のめっき層により被覆されている。このフューエルデリバリパイプの場合、本体部を構成するアッパーケース 10a、ローケース 10b の外側表面が上記 3 層の被膜で被覆されている。カップ 12 については、外側表面と内側表面ともに 3 層の被膜で被覆されている。

次に、Zn-Ni 合金めっき被膜 16、Zn めっき被膜 18、三価クロメート被膜 20 について詳細に説明する。

Zn-Ni 合金めっき被膜

Zn-Ni 合金めっき被膜 16 は、カップ 12 が取り付けであるフューエルデリバリパイプ 10 をノーシアンアルカリ浴に浸漬して電解めっき法により形成されるものである。膜厚は、5～10 μm 程度とされる。Zn-Ni 合金めっき被膜 16 中の Ni 含有量は、5～15（重量％）であり、より好ましくは 6～10（重量％）である。

Zn めっき被膜

Zn めっき被膜 18 は、Zn-Ni 合金めっき被膜 16 で被覆されたフューエルデリバリパイプ 10 を亜鉛めっき浴に浸漬して電解めっき法により形成される。膜厚は 5～10 μm 程度とされる。

三価クロメート被膜

Zn-Ni 合金めっき被膜 16、Zn めっき被膜 18 の形成されたフューエルデリバリパイプ 10 の表面にクロメート処理液を塗布し、乾燥することにより三価クロメート被膜 20 を Zn めっき被膜 18 に重ねて形成する。使用するクロメート処理液は、三価クロメート処理用に調整した処理液である。三価クロメート被膜 20 の処理量は、0.4～0.8 mg/dm^2 である。膜厚は、0.1～1.0 μm である。

以上のようにして、Zn-Ni 合金めっき被膜 16、亜鉛めっき被膜 18、三価クロメート被膜 20 の 3 層を被覆したフューエルデリバリパイプ 10 のカップ 12 に、図 2 に示すように、挿入側の端部に O リング 15 が装着した状態でインジェクタ 14 を圧入したところ、同一寸法フューエルデリバリパイプで従来の最外層を六価クロメート被膜で被覆したものに比べて挿入抵抗が小さくなり円滑に

圧入することができることが判明した。

次に、円滑に圧入できる効果を生じる理由について説明する。

ここで、図5は、実施例として亜鉛めっき被膜の上を被覆した三価クロメート被膜の表面の顕微鏡写真（倍率3000）である。

図6は、比較例1として、Zn-Ni合金めっき被膜の上に三価クロメート被膜を形成したものを挙げ、比較例2として、図7はZn-Ni合金めっき被膜の上を被覆した六価クロメート被膜の表面の顕微鏡写真で、倍率は共に3000倍である。

この比較例1と2を比較してみると、Zn-Ni合金めっき被膜の上に形成した三価クロメート被膜それ自体は、六価クロメート被膜よりも表面の凸凹が目細かいことがわかる。

ところが、図5の実施例のように、下層を亜鉛めっき被膜に替えると、同じ三価クロメート被膜でありながら、その下層に亜鉛めっき被膜があると、極めて平滑な表面となることがわかる。

さらに、図8の比較例3として、下層が実施例と同じくZn-Ni合金めっき被膜である六価クロメート被膜の表面と比べると、三価クロメート被膜と六価クロメート被膜とではその表面の平滑度に大きな違いあり、三価クロメート被膜の方がはるかに表面が平滑になっていることが明瞭に示されている。

以上のことから、Zn-Ni合金めっき被膜の上に三価クロメート被膜を形成せずに、中間層として亜鉛めっき被膜をおいてその上に三価クロメート被膜を形成すると、亜鉛めっき層との被着性が高まり、劇的に表面が平滑化することがわかる。

本発明の実施形態において、インジェクタ11をカップ12に円滑に圧入することができるようになったのは、三価クロメート被膜の表面が劇的に平滑になったからである。

また、防食性の観点からは、基材の鉄鋼表面を覆うのは、亜鉛めっき被膜よりも耐食性の高いZn-Ni合金めっき被膜であり、中間層の亜鉛めっき被膜は、三価クロメート被膜によって空気と遮断されているから白錆が生ぜず、Zn-Ni合金めっき被膜に重ね合わせることでより耐食性も向上する。

次に、図 4 は、基材の表面をニッケルめっき被膜 22 で被覆し、その上に順に Zn-Ni 合金めっき被膜 16、亜鉛めっき被膜 18、三価クロメート被膜 20 を形成した実施形態を示す。

ニッケルめっき被膜 22 は、フューエルデリバリパイプ 10 をニッケルめっき浴に浸漬して無電解めっき法により膜厚を 3 μ m 以上形成することが好ましい。

ニッケルめっき被膜 22 を最下層としたことによって、無い場合と比べて耐食性が向上する利点がある。

以上、本発明について、自動車燃料配管部品として、フューエルデリバリパイプの表面処理に適用した実施形態を挙げて説明したが、本発明は、フューエルデリバリパイプ以外に、例えば、圧入により接続する端末をもつチューブのめっき処理に適用することができる。

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、六価クロメートを代替する三価クロメートによる表面保護被膜のめっき層との被着性を高め、表面を平滑度を高めることができる。

また、本発明による多層メッキ層でフューエルデリバリパイプ等の部品を被覆することにより、Oリングなどのシールを傷めることなくインジェクタなどの部品の圧入作業性を良好に行える。

請 求 の 範 囲

1. 鋼材製の自動車燃料配管部品の表面が最上層をクロメート被膜とする多層のめっき層で被覆された自動車燃料配管部品において、

前記多層のめっき層が下層から順にZn-Ni合金めっき被膜、中間層の亜鉛めっき被膜、最上層の三価クロメート被膜からなることを特徴とする多層めっき自動車燃料配管部品。

2. 前記Zn-Ni合金めっき被膜の下層にニッケルめっき被膜を形成したことを特徴とする請求項1に記載の多層めっき自動車燃料配管部品。

3. 前記自動車燃料配管部品は、インジェクタが圧入されるカップを有するフューエルデリバリパイプであることを特徴とする請求項1に記載の多層めっき自動車燃料配管部品。

4. 前記Zn-Ni合金めっき被膜の膜厚は5～10 μ mであり、前記亜鉛めっき被膜の膜厚は5～10 μ mであり、前記三価クロメート被膜の膜厚は0.1～1.0 μ mであることを特徴とする請求項1に記載の多層めっき自動車燃料配管部品。

1/4

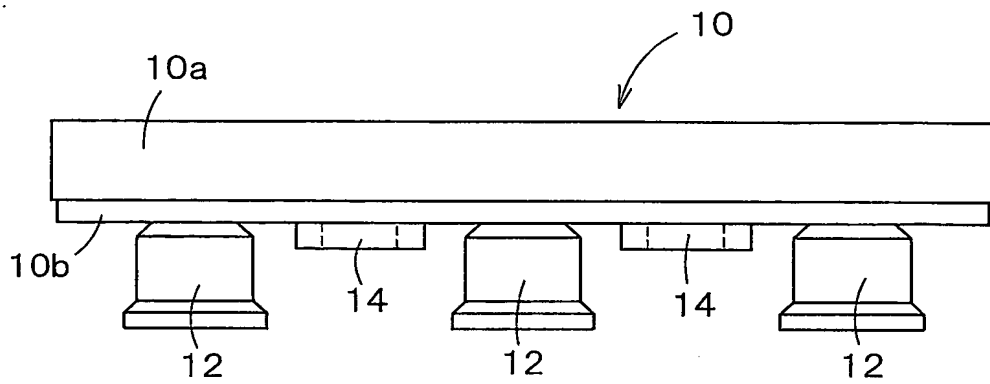


FIG. 1

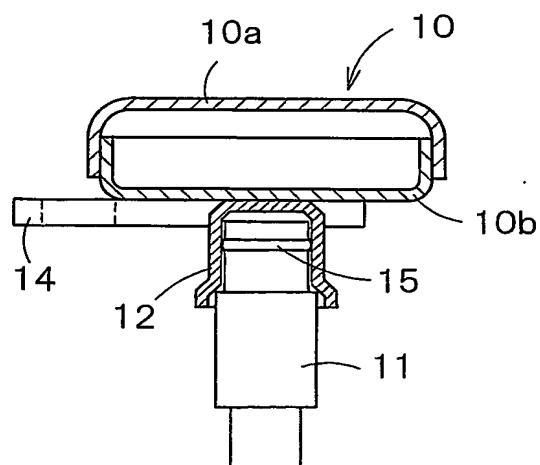


FIG. 2

2/4

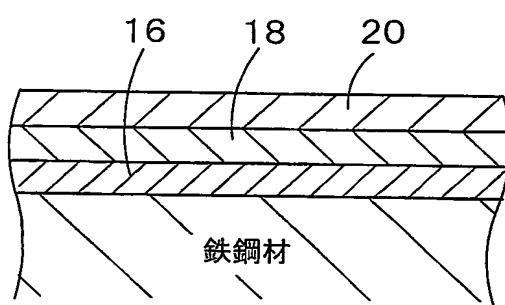


FIG. 3

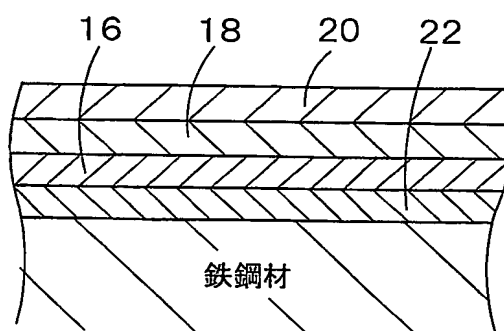


FIG. 4

3/4

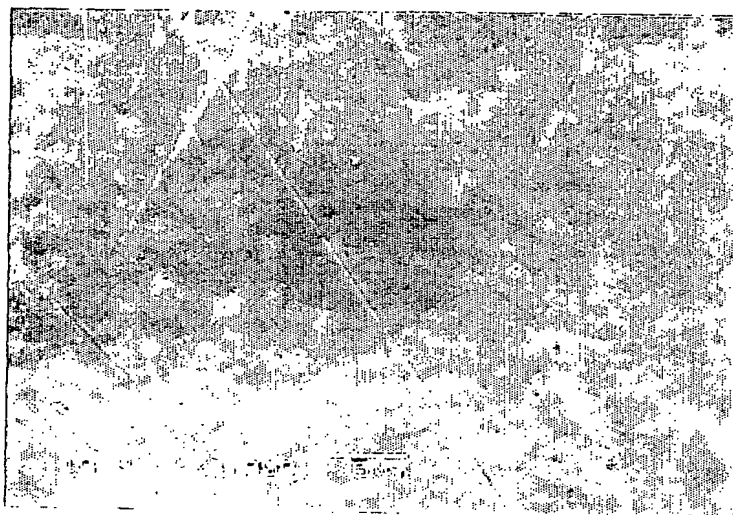


FIG. 5

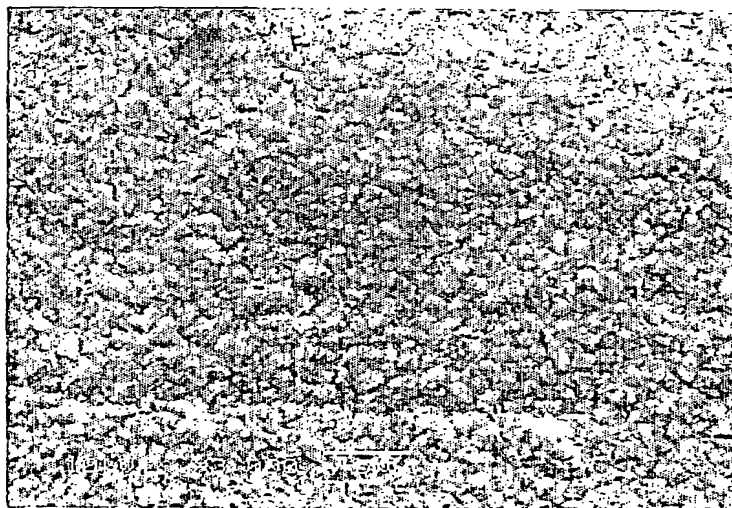


FIG. 6

BEST AVAILABLE COPY

4/4

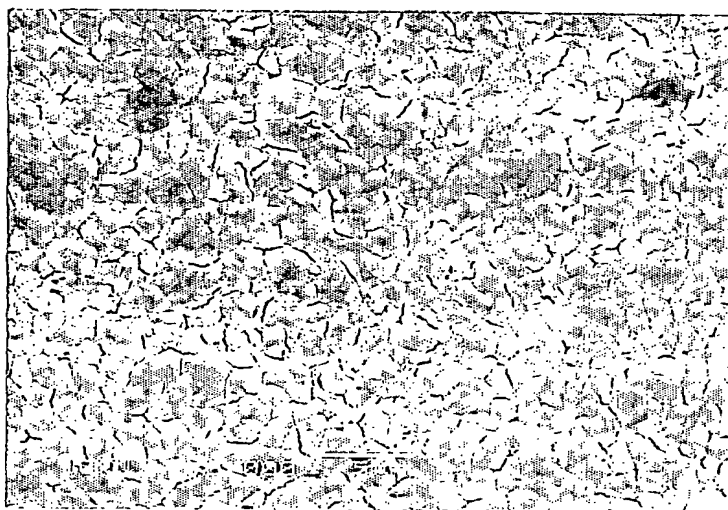


FIG. 7

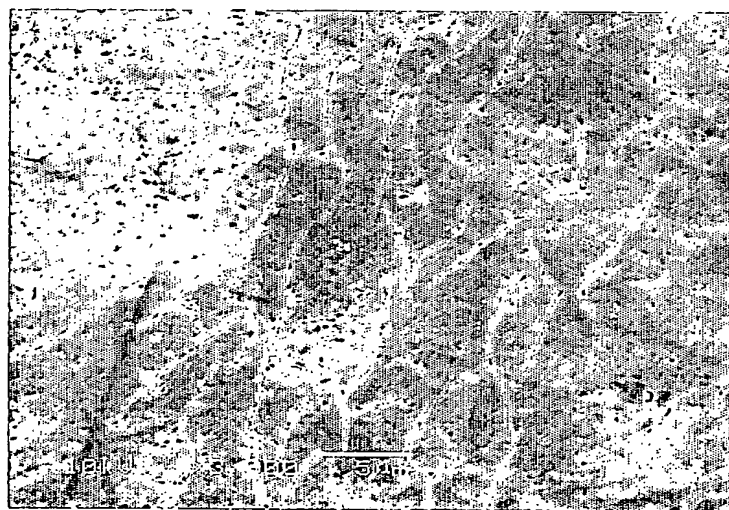


FIG. 8

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C22/53, 28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C22/53, 28/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-106058 A (Kawasaki Steel Corp.), 27 April, 1993 (27.04.93), (Family: none)	1-4
P, A	EP 1318213 A2 (DIPSOL CHEMICALS Co.), 11 June, 2003 (11.06.03), & JP 2003-166075 A	1-4

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 October, 2003 (20.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 23 C 22/53, 28/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 23 C 22/53, 28/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-106058 A (川崎製鉄株式会社) 1993. 04. 27 (ファミリーなし)	1-4
P A	EP 1318213 A2 (DIPSOL CHEMICALS Co.) 11 JUNE, 2003 & JP 2003-166075 A	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 10. 03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4 E 8 5 2 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3424